

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

| |
|--|
| Date of mailing (day/month/year) 22 October 1997 (22.10.97) |
| International application No. PCT/EP97/01192 |
| International filing date (day/month/year) 10 March 1997 (10.03.97) |
| Applicant WACK, Oskar, K. et al |

Applicant's or agent's file reference
96/07078 WO

Priority date (day/month/year)
08 March 1996 (08.03.96)

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
08 October 1997 (08.10.97)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was
 was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|---|--|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer Nicola Wolff Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|---|--|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

21 August 1998 (21.08.98)

International application No.

PCT/EP97/01192

International filing date (day/month/year)

10 March 1997 (10.03.97)

Applicant

DR. O.K. WACK CHEMIE GMBH et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Marc Salzman

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 7/50, 7/26 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/32963 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. September 1997 (12.09.97) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01192 | | (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 1997 (10.03.97) | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (30) Prioritätsdaten: 196 09 119.5 8. März 1996 (08.03.96) DE 08/705,237 30. August 1996 (30.08.96) US | | | |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): DR. O.K. WACK CHEMIE GMBH [DE/DE]; Bunsenstrasse 6, D-85053 Ingolstadt (DE). | | | |
| (71)(72) Anmelder und Erfinder: WACK, Oskar, K. [DE/DE]; Bunsenstrasse 6, D-85053 Ingolstadt (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und | | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HANEK, Martin [DE/DE]; Kettelerstrasse 1, D-91161 Hilpoltstein (DE). LESSMANN, Karsten [DE/DE]; Lindenstrasse 28, D-85283 Wolnzach (DE). | | | |
| (74) Anwalt: BARSKE, Heiko; Blumbach, Kramer & Partner, Radeckestrasse 43, D-81245 München (DE). | | | |

(54) Title: METHOD OF CLEANING OBJECTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM REINIGEN VON GEGENSTÄNDEN

(57) Abstract

The invention concerns a method of cleaning objects, according to which vapours produced by heating a liquid which has cleaning activity are brought into contact with the objects to be cleaned. The method is characterized in that an azeotropic preparation in the form of a mixture of water and at least one further component having molecules with hydrophilic and lipophilic groups is used as the liquid having cleaning activity. The further component(s) and the water form an azeotrope during the phase transition from the liquid to the vapour phase.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Gegenständen, bei welchem ein durch Erwärmung einer reinigungsaktiven Flüssigkeit hergestellter Dampf mit den zu reinigenden Gegenständen in Berührung gebracht wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung in Form einer Mischung aus Wasser und wenigstens einer weiteren Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, wobei die weitere(n) Komponente(n) und das Wasser beim Phasenübergang flüssige Phase/Dampfphase ein Azeotrop bilden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauritanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

Verfahren zum Reinigen von Gegenständen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Gegenständen und Materialien aus Metall, Glas, Keramik Kunststoff(en) oder Verbundstoffen hieraus oder Textilien.

Reinigungsverfahren, bei denen ein durch Erwärmen einer reinigungsaktiven Flüssigkeit hergestellter Dampf mit den zu reinigenden Gegenständen in Berührung gebracht wird, finden Anwendung bei der Reinigung unterschiedlichster Gegenstände wie metallischer Gegenstände, industriell gefertigter Gegenstände, wie gedruckter Leiterplatten, Kleidungsstücke usw. von unerwünschten Verunreinigungen wie Fetten, Läpp- und Polierpasten, Lötpasten, Klebern, Mischungen aus anorganischem (beispielsweise salzartigem) und organischem (beispielsweise aus Fettrückständen bestehendem) Schmutz usw.. Typischerweise wurden bis vor kurzem für derartige Reinigungsaufgaben chlorierte Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Diese sind inzwischen wegen ihres Mangels an Umweltverträglichkeit, insbesondere wegen ihres Ozon-Abbaupotentials, ihrer Kanzerogenität und ihrer toxischen Wirkung verboten oder zumindest nur noch unter sehr strengen Auflagen einsetzbar. Ein Vorteil der Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe lag darin, daß sie bei üblicherweise auftretenden Temperaturen keinen Flammpunkt haben. Wegen der obigen Nachteile wurden sie ersetzt durch andere Kohlenwasserstoffe oder Lösungsmittel wie Polypropylenglykolether, Alkohole, Aceton usw.. Diese haben einen Flammpunkt im Bereich normalerweise auftretender Temperaturen und sind somit entzündungsgefährdet. Weiter weisen sie einen Nachteil dahingehend auf, daß sie Pigmentschmutz oder Schmutz mit ionischen Salzen kaum entfernen, da diese Lösungsmittel Pigmente bzw. Salze aufgrund von deren ionischem Charakter nur sehr schlecht lösen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Reinigungsverfahren derart weiterzubilden, daß es unter Erzielung einer guten Reinigungswirkung in umweltverträglicher Weise durchführbar ist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung lag darin, ein neues Reinigungsverfahren bereitzustellen, mit dem Mischungen aus anorganischem und organischem Schmutz gleichzeitig in effizienter Weise beseitigt werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zum Reinigen von Gegenständen und Materialien aus Metall bereitzustellen, das schonender arbeitet als bisher bekannte Verfahren.

Die vorstehend genannten Aufgaben werden mit einem Verfahren mit Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens finden sich in den Patentansprüchen 2 bis 19.

Erfindungsgemäß als reinigungsaktive Flüssigkeiten verwendbare azeotrope Zubereitungen haben zunächst den Vorteil, daß ihre flüssige Phase wegen des Wasseranteils Pigmentschmutz und Schmutz mit ionischen Komponenten, beispielsweise Salzen, gut löst, wenn die als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendete azeotrope Zubereitung in flüssigem Zustand mit den zu reinigenden Gegenständen in Berührung kommt. Die lipophile Gruppen enthaltenden Moleküle der wenigstens einen weiteren Komponente, die vorzugsweise an sich bei Umgebungsbedingungen oder bei niedrigen Behandlungstemperaturen ebenfalls eine Flüssigkeit ist, sorgen für gutes Fettlösevermögen der azeotropen Zubereitung.

Wenn die als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendete azeotrope Zubereitung erwärmt wird, gehen wegen ihres azeotropen Charakters (wegen der Definition von "Azeotrop": siehe Römpps Chemie Lexikon, 9. Auflage (1989), Seite 323) sowohl Wasser als auch die weitere(n) Komponente(n) in einer dem speziellen Azeotrop entsprechenden Zusammensetzung in die Dampfphase über. Bei Kontakt zwischen dem Dampf der azeotropen Zubereitung und den zu reinigenden Gegenständen erfolgt eine zuverlässige Reinigung und "Spülung" aller durch den Reinigungsvorgang entfernten Verschmutzungen der zu reinigenden Gegenstände.

Besonders vorteilhaft ist, daß der Dampf wegen seines hohen Wassergehalts nicht brennbar ist. Diesbezügliche Schutzmaßnahmen in einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommenden Vorrichtung sind überflüssig. Der Flammpunkt der Dampfes, sofern ein solcher überhaupt existiert, liegt oberhalb der bei einem derartigen Reinigungsverfahren normalerweise auftretenden Temperaturen, zumindest jedoch über der Siedetemperatur der Flüssigkeit und vorteilhafterweise über etwa 200 °C. Ein über 200 °C liegender Flammpunkt ist deswegen von besonderem Vorteil, weil die bei der Durchführung des Reinigungsverfahrens zu treffenden Schutzmaßnahmen weniger umfangreich sind als bei Verwendung von reinigungsaktiven Flüssigkeiten mit niedrigeren Flammpunkten. Die zumindest in einem Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens in Dampfform vorliegende azeotrope Zubereitung kann entweder an den zu reinigenden Gegenständen oder durch Absenken der Temperatur zur flüssigen Phase kondensiert werden, so daß aufwendige Maßnahmen zum Schutz der die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens umgebenenden Atmosphäre, wie sie bei herkömmlichen Verfahren erforderlich sind, weitestgehend unterbleiben können.

Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt somit darin, daß die als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendete azeotrope Zubereitung wegen ihrer weitestgehenden Rückkondensation kaum verbraucht wird. Es kann also ein geschlossener Kreislauf geschaffen werden, bei dem die als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendete azeotrope Zubereitung gar nicht oder nur in vernachlässigbar geringen Mengen aufgefüllt werden muß. Dies wird zusätzlich dadurch unterstützt, daß die erfindungsgemäß als reinigungsaktive Flüssigkeit eingesetzte azeotrope Zubereitung frei von Tensiden sein kann, die sich bei einer Filtration der reinigungsaktiven Flüssigkeit zur Schmutzabscheidung in herkömmlichen Verfahren auf der Filteroberfläche absetzen und bei konventionell verwendeten Lösungen ein Nachschärfen erfordern.

Überraschenderweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch komplexe Schmutzarten wie eingetrocknete Körperflüssigkeiten oder andere, im Alltagsgebrauch auftretende Verschmutzungen, durch Niederschlag von Regen oder Schnee entstandener Schmutz usw. zuverlässig von den zu reinigenden Gegenständen beseitigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf geschlossene Systeme beschränkt. Es kann beispielsweise auch in Form einer offenen Dampfstrahlreinigung durchgeführt werden.

Bei der Auswahl der erfindungsgemäßen, als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendeten azeotropen Zubereitungen bzw. der darin enthaltenen weiteren Komponente(n) mit Molekülen mit hydrophilen (z.B. -OH, -NH₂, -C-O-C-, -C(=O)-C-, -C(=O)-O usw.) Gruppen und lipophilen (z.B. CH₂-Ketten oder C₁- bis C₁₂-Alkyl- usw.) Gruppen stehen neben der guten Reinigungskraft folgende Kriterien im Vordergrund: Der Wassergehalt des Azeotrops aus Wasser und weiterer Komponente bzw. weiteren Komponenten muß so groß sein, daß kein Flammepunkt vorhanden ist bzw. der Dampf nicht brennbar ist. Die Flüssigkeit und der daraus durch Erhitzen gebildete Dampf dürfen weder toxisch sein noch ein Ozon-Abbaupotential haben, noch dürfen sie eine Wassergefährdung auslösen, wenn die Zubereitung versehentlich in die Umgebung gelangt. Es sind wasserlösliche, homogene Azeotrope bildende Komponenten oder auch wasserunlösliche, heterogene Azeotrope bildende Komponenten geeignet.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren zum Reinigen von Gegenständen die Schritte, daß man

- eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und wenigstens einer Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen in einem Gewichtsverhältnis (Komponente(n) mit hydrophilen und lipophilen Gruppen) : Wasser von 0,05 bis 99,95 : 99,95 bis 0,05 bildet;
- die zu reinigenden Gegenstände wenigstens einmal mit der azeotropen Zubereitung in Kontakt bringt und die flüssige azeotrope Zubereitung einschließlich damit entfernter Verunreinigungen von den zu reinigenden Gegenständen ablaufen läßt;
- Reste der azeotropen Zubereitung auf bzw. in den zu reinigenden Gegenständen durch Verdampfen entfernt; und
- den Dampf der azeotropen Zubereitung kondensiert und die durch Kondensation zurückgewonnene azeotrope Zubereitung für einen erneuten Reinigungsschritt verwendet.

Dabei entspricht es einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die zu reinigenden Gegenstände wenigstens einmal mit einem Dampf der azeotropen Zubereitung in Kontakt zu bringen und während der Dauer des Kontakts den Dampf der azeotropen Zubereitung an den zu reinigenden Gegenständen kondensieren zu lassen. Beispielsweise können die zu reinigenden Gegenstände zuerst einmal oder mehrere Male mit der flüssigen azeotropen Zubereitung in Kontakt gebracht werden, beispielsweise durch Eintauchen, Besprühen, Berieseln oder vergleichbare, an sich aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren des Beaufschlagens mit einer Flüssigkeit. Danach können die zu reinigenden Gegenstände mit der azeotropen Zubereitung in Form ihres Dampfes einmal oder auch mehrmals in Kontakt gebracht werden. Dabei kondensiert regelmäßig der Dampf der azeotropen Zubereitung an den zu reinigenden Gegenständen und reißt bei Ablaufen Reste von den zu reinigenden Gegenständen entfernten Verunreinigungen mit. Alternativ dazu kann jedoch das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise durchgeführt werden, daß man die zu reinigenden Gegenstände gleich wenigstens einmal, bevorzugt jedoch mehrmals, mit einem Dampf der azeotropen Zubereitung in Kontakt bringt. Auch dabei kondensiert der Dampf während der Dauer des Kontakts an den zu reinigenden Gegenständen und entfernt dabei die Verunreinigungen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und wenigstens einer Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, in der das Gewichtsverhältnis (Komponente(n) mit hydrophilen und lipophilen Gruppen) : Wasser im Bereich von 1,0 bis 35,0 : 99,0 bis 65,0 liegt, noch mehr bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 15,0 : 96,0 bis 85,0 liegt.

Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung in Form einer Mischung aus Wasser und wenigstens einer weiteren Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, wobei die weitere(n) Komponente(n) und das Wasser beim Phasenübergang flüssige Phase/Dampfphase ein Azeotrop bilden und das Azeotrop ein Azeotrop mit Mischungslücke bei einer Temperatur zwischen 0 °C und der Temperatur des

Phasenübergangs flüssige Phase/Dampfphase bei Normaldruck ist. Überraschend wurde nämlich gefunden, daß Azeotrop mit Mischungslücken besonders vorteilhafte Reinigungseigenschaften aufweisen. Besonders bevorzugt wird ein Azeotrop mit einer Mischungslücke bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C und 110 °C bei Normaldruck verwendet.

Unter dem Term "bei Normaldruck" wird in der Beschreibung und in den Patentansprüchen ein Atmosphärendruck (etwa 1 atm; etwa 10⁵ Pa) verstanden.

Ohne an dieser Stelle auf eine theoretische Deutung der Erfindung festgelegt zu werden, wurde gefunden, daß azeotrope Zubereitungen, die als reinigungsaktive Flüssigkeit in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise 20 bis 25 °C klar sind. Mit anderen Worten: Die Komponenten sind vollständig ineinander gelöst. Bei jeder Temperatur stellen sich definierte Verhältnisse der Zusammensetzung der Komponenten in der Mischphase ein. Die bei erhöhter Temperatur getrennt vorliegenden Phasen lassen sich durch geeignete Verfahrensschritte, bevorzugt beispielsweise durch Beschallen mit Ultraschall, durch intensives Bewegen beim Umpumpen oder Durchröhren usw., in eine milchig aussehende Emulsion überführen. Diese Emulsion weist diskontinuierliche Tröpfchen der organischen Komponente(n) in einer kontinuierlichen wässrigen Phase auf. Die Emulsion weist ein ausgezeichnetes Fettlösevermögen aufgrund ihres Gehalts an organischen Komponenten (mit Molekülen mit lipophilen Gruppen) auf, löst jedoch aufgrund der kontinuierlichen Wasserphase auch wasserlösliche, z.B. ionische, Verunreinigungen, beispielsweise Salze. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur der azeotropen Zubereitung geht diese in die Dampfphase über, in der die Komponenten in der speziellen, für das jeweilige Azeotrop typischen Zusammensetzung vorliegen. Bei Kondensieren durchwandert die azeotrope Zubereitung erneut die Mischungslücke; an den zu reinigenden Gegenständen kondensierender Dampf der azeotropen Zubereitung liegt also erneut in Form der Emulsion vor, die exzellente Löse-Eigenschaften sowohl für fettartige als auch für ionische Verunreinigungen aufweist.

Im Hinblick auf die oben genannten Kriterien sind einige organische Komponenten, die homogene Azeotropie mit Wasser bilden, zum Einsatz als organische Komponenten in den azeotropen Zubereitungen bevorzugt, die zur Durchführung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Wie für Fachleute in diesem technischen Bereich leicht erkennbar, ist die Erfindung jedoch nicht auf die bevorzugten, Azeotrope bildenden Verbindungen beschränkt.

Die bevorzugten Verbindungen können am besten durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden

$$R^1 - [X]_n - R^3$$

worin

- R^1 und R^3 jeweils unabhängig voneinander stehen für H; geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte C_1 - bis C_{18} - Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können; gesättigte oder ungesättigte cyclische C_1 - bis C_8 - Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können; Hydroxy; C_1 - bis C_8 - Alkoxy; Amino, worin ein oder beide Wasserstoff(e) durch C_1 - bis C_8 - Alkylgruppen ersetzt sein können; und
- X steht für $-O-$; $-C(=O)-$; $-C(=O)-O-$; $-NH-$; $-NR^1-$; $-N(-OH)-$; geradkettige oder verzweigte $-(C_1$ - bis C_8 -)Alkylengruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können; und n für ganze Zahlen von 1, 2, 3, etc. steht.

Mit anderen Worten: Die organischen Komponenten der azeotropen Zubereitungen, die im dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, können gewählt werden aus organischen Verbindungen, die zu den Gruppen Alkohole, Glykole, Amine, Ether, Glykolether, Ester, Ketone und Aminoalkohole sowie N-Heterocyclen oder organischen Säuren gehören.

In einer besonders bevorzugten Verfahrensweise werden Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel als organische Komponente(n) der azeotropen Zubereitung oder als weitere organische Komponente(n) verwendet, in denen R¹ und R³ jeweils unabhängig voneinander stehen für gesättigte oder ungesättigte C₁- bis C₁₂-Alkylgruppen, noch mehr bevorzugt für gesättigte oder ungesättigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppe(n) durch -O- ersetzt sein können, für Hydroxy, für C₁- bis C₈-Alkoxy und für unsubstituierte oder mit Alkylgruppen substituierte Aminogruppen; und/oder X steht für -O-; -C(=O)-; -C(=O)-O-; -NH-; -NR¹-; -N(-OH)-; -OCH(R²)-CH₂- (worin R² für H oder Methyl steht); und n für 1 oder 2 steht.

Spezielle Beispiele der durch R¹ und R³ wiedergegebenen Gruppen sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, Furfuryl-2, Tetrahydrofuryl-2, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy und Propoxy. Spezielle Beispiele der durch X wiedergegebenen Gruppen sind -O-; -C(=O)-; -C(=O)-O-; -NH-; -NR¹-; -N(-OH)-; Ethylenoxy und Propylenoxy.

Noch mehr bevorzugte Verfahren gemäß der Erfindung nutzen Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel als organische Komponente(n) der azeotropen Zubereitungen oder als weitere organische Komponente(n), die gewählt sind aus der Gruppe

- (C₁- bis C₁₂-Alkyl) - C(=O)-O - (C₁- bis C₁₂-Alkyl);
- (C₁- bis C₁₂-Alkyl) - O - (C₁- bis C₁₂-Alkyl);
- (C₁- bis C₁₂-Alkyl) - C(=O) - (C₁- bis C₁₂-Alkyl);
- (C₁- bis C₁₂-Alkyl) - [N - (H oder C₁- bis C₁₂-Alkyl) (H oder C₁- bis C₁₂-Alkyl)];
- HO-(CH₂)_{1, 2, ... etc.} - [NH₂ oder NH(C₁- bis C₁₂-Alkyl) oder N(C₁- bis C₁₂-Alkyl)₂];
- H - [O - CH(H oder CH₃) - CH₂]_{1, 2, ... etc.} - OH; und
- (H oder C₁- bis C₁₂-Alkyl) - [O - CH(H oder CH₃) - CH₂]_{1, 2, ... etc.} - [OH oder O(C₁- bis C₁₂-Alkyl)].

Spezielle Beispiele organischer Komponenten, die allein oder in Gruppen von mehreren der genannten Verbindungen gemeinsam in azeotropen Zubereitungen der reinigungsaktiven

Flüssigkeit verwendet werden können, sind gewählt aus Propylenglykolether; Dipropylenglykolmonomethylether; Dipropylenglykolmono-n-propylether; Tripropylenglykolmonomethyl-ether; 3-Methoxy-3-methylbutanol; Furfurylalkohol; Tetrahydrofurfurylalkohol; 1-Aminobutanol-2; Monoisopropanolamin; 2-Amino-2-methylpropanol-1; 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3; 3-(Aminomethyl-)pyridin; Ethanolamin; Furfurylamin; Methyllactat; Isopropyllactat; Aminoacetaldehyddimethylacetal; 4-Aminomorpholin; 1-Methylimidazol; 1,2-Dimethylimidazol; 1-Vinylimidazol; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO); 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Es entspricht einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform, daß man der reinigungsaktiven Flüssigkeit für das erfindungsgemäße Verfahren wenigstens einen nicht selbständig verdampfenden Reinigungsverstärker zusetzt. Diese(r) sollte(n) bevorzugterweise mit der azeotropen Zubereitung destillieren. Derartige nicht selbständig verdampfende Reinigungsverstärker sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und bedürfen daher an dieser Stelle keiner weiteren Aufzählung.

Ebenfalls bevorzugt ist es erfindungsgemäß, der reinigungsaktiven Flüssigkeit wenigstens ein Korrosionsschutz-Additiv zuzusetzen. Diese(s) sollte(n) bevorzugterweise mit der azeotropen Zubereitung destillieren. Derartige Korrosionsschutz-Additive sind besonders vorteilhaft, wenn Gegenstände aus Buntmetallen oder Leichtmetallen gereinigt werden sollen. Beispielsweise lassen sich Aluminiumteile hervorragend mit einer azeotropen Zubereitung reinigen, die 1-Methylimidazol umfaßt. Dieses fungiert als Inhibitor. Die Reinigung von Teilen aus Kupfer kann ebenfalls in vorteilhafter Weise mit 1-Methylimidazol umfassenden azeotropen Zubereitungen durchgeführt werden. Dabei wird eine Aufhellung der Oberfläche erzielt. Anstelle der vorstehend genannten Verbindung können auch andere Korrosionsschutz-Additive und -Inhibitoren zugesetzt werden, wie sie dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt sind.

Besonders bevorzugt, da zu exzellenten Reinigungsergebnissen führend, sind Verfahren zur Reinigung von Gegenständen gemäß der Erfindung, in denen man als reinigungsaktive Flüs-

sigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und einer organischen Komponente verwendet. Bevorzugt ist die organische Komponente in diesem Fall eine Verbindung, die gewählt ist aus der Gruppe Dipropylenglykolmonomethylether; Dipropylenglykolmono-n-propylether; Tripropylenglykolmonomethylether; 3-Methoxy-3-methylbutanol; Furfurylalkohol; Tetrahydrofurfurylalkohol; 1-Aminobutanol-2; Furfurylamin; Methyllactat und Isopropyllactat.

Die genannten Verbindungen gehören zu folgenden Gruppen von Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1 - [X]_n - R^3$

(A) Glykolether:

- organische Komponente Nr. 1: Dipropylenglykolmonomethylether
 $R^1 = CH_3; R^3 = OH; X = OCH_2-CH(CH_3)-; n = 2;$
- organische Komponente Nr. 2: Tripropylenglykolmonomethylether
 $R^1 = CH_3; R^3 = OH; X = OCH_2-CH(CH_3)-; n = 3;$
- organische Komponente Nr. 3: 3-Methoxy-3-methylbutanol
 $R^1 = CH_3; X = O-C(CH_3)_2-(CH_2)_2; n = 1;$
- organische Komponente Nr. 4: Dipropylenglykol-n-propylether
 $R^1 = n-C_3H_7; R^3 = OH; X = OCH_2-CH(CH_3)-; n = 2;$

(B) Alkohole:

- organische Komponente Nr. 5: Furfurylalkohol
 $R^1 = Furfuryl-2; X = O; R^3 = H; n = 1;$
- organische Komponente Nr. 5: Tetrahydrofurfurylalkohol
 $R^1 = Tetrahydrofurfuryl-2; X = O; R^3 = H; n = 1;$

(C) Amine:

- organische Komponente Nr. 7: 1-Aminobutanol-2
 $R^1 = OH; X = sec-Butyl; R^3 = NH_2; n = 1;$
- organische Komponente Nr. 8: Furfurylamin
 $R^1 = Furfuryl-2; X = -NH-; R^3 = H; n = 1;$

- organische Komponente Nr. 11: 2-Amino-2-methylpropanol-1
 $R^1 = CH_3; X = CH_3 - C - CH_2OH; R^3 = -NH_2; n = 1;$
- organische Komponente Nr. 12: 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3
 $R^1 = HOCH_2-; X = CH_3 - C - CH_2OH; R^3 = -NH_2; n = 1;$

(D) Ester:

- organische Komponente Nr. 9: Methyllactat
 $R^1 = Hydroxyethyl; X = C(=O)O-; R^3 = CH_3; n = 1;$
- organische Komponente Nr. 10: Isopropyllactat
 $R^1 = Hydroxyethyl; X = C(=O)O-; R^3 = i-C_3H_7; n = 1;$

In derartigen in dem erfindungsgemäßen Verfahren als reinigungsaktive Flüssigkeit zu verwendenden azeotropen Zubereitungen sind Wasser und eine organische Komponente in relativen Mengen von $(100 - x)$ Gew.-% : x Gew.-% zugegen. Darin liegt x im Bereich von $0 < x \leq 35$, bevorzugt im Bereich $3 \leq x \leq 25$, besonders bevorzugt im Bereich $4 \leq x \leq 15$.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren stellt man das Mischungsverhältnis von Wasser und der/den weiteren Komponente(n) in der azeotropen Zubereitung im wesentlichen auf das Verhältnis ein, das in dem Dampf zugegen ist, der aus der flüssigen azeotropen Zubereitung bei Erhitzen entsteht.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren zum Reinigen von Gegenständen den Schritt, daß man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und zwei organischen Komponenten verwendet. Besonders bevorzugt wird als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether und einer weiteren organischen Komponente verwendet. Selbstverständlich können auch bei dieser Ausführungsform weitere Komponenten in der als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendeten azeotropen Zubereitung enthalten sein, beispielsweise wenigstens ein nicht selbständig verdampfender, besonders be-

vorzugt mit der azeotropen Zubereitung destillierender Reinigungsverstärker, wie er als solcher aus dem Stand der Technik bekannt ist und bereits oben angesprochen wurde, und/oder wenigstens ein (besonders bevorzugt mit der azeotropen Zubereitung destillierendes) Korrosionsschutz-Additiv bzw. Korrosionsschutz-Inhibitor, wie es/er ebenfalls als solches bzw. solcher aus dem Stand der Technik bekannt ist und oben bereits angesprochen wurde.

Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform verwendet man besonders bevorzugt als weitere organische Komponente eine Verbindung aus der Gruppe 1-Aminobutanol-2; Monoisopropanolamin; 2-Amino-2-methylpropanol-1; 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3; 3-(Aminomethyl)-pyridin; Ethanolamin; Aminoacetaldehyddimethylacetal; 4-Aminomorpholin; 1-Methylimidazol; 1,2-Dimethylimidazol; 1-Vinylimidazol; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO); 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Die genannten organischen Verbindungen können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Ebenfalls besonders bevorzugt ist, daß man eine weitere organische Komponente aus der Gruppe Essigsäure, Hydroxyessigsäure, Ameisensäure und Buttersäure verwendet. Auch die genannten Säuren können allein oder in Kombination miteinander oder mit anderen, beispielsweise den vorstehend genannten, organischen Komponenten verwendet werden.

Gemäß der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsform verwendet man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser, einem Glykolether (bevorzugt Dipropylenglykolmono-n-propylether) und einer weiteren organischen Komponente in relativen Mengen von 90 Gew.-% : (10 - y) Gew.-% : y Gew.-%, worin y im Bereich von $0 < y \leq 5$ liegt, besonders bevorzugt im Bereich von $0 < y \leq 2$.

Eine Vorrichtung, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, ist in der beigefügten Figur schematisch dargestellt: Ein Vorratstank 2 mit einer Abscheidekammer 4 und einer Überlaufkammer 6 ist über eine Speisepumpe 8 und eine Heizvorrichtung 10 an

eine Reinigungsvorrichtung 12 angeschlossen. Das Innere der in ihrem Aufbau an sich bekannten Reinigungsvorrichtung, welche Reinigungsdüsen, einen umlaufenden Korb usw. enthalten kann, ist im in der Figur dargestellten Beispiel an ein Druckausgleichsgefäß 14 ange schlossen, das jedoch nicht funktionswesentlich ist.

Vom Boden der Reinigungsvorrichtung 12 führt eine Leitung zu einer Filtervorrichtung 16. Die Filtervorrichtung 16 ist über eine Leitung mit einer Förderpumpe 18 an die Oberseite der Abscheidekammer 4 angeschlossen. Eine weitere Leitung führt von der Filtervorrichtung 16 über eine Vakuumpumpe 20 durch einen Kondensator 22 und einen Kühler 24 zurück zur Abscheidekammer 4.

Weiter führt von der Überlaufkammer 6 eine Leitung über eine Förderpumpe 26 durch einen Wärmetauscher 28 in eine Destillationsvorrichtung 30 und von dort in die Reinigungsvorrichtung 12 oder zurück in den Vorratstank 2.

In den Vorratstank 2 führt eine Speiseleitung 32 zum Beschicken des Vorratstanks 2 mit reinigungsaktiver Flüssigkeit. Der Vorratstank 2 enthält weiter eine nicht dargestellte Vorrichtung zum Abziehen von Schlamm, der sich in der Abscheidekammer 4 absetzt.

In die normalerweise dicht verschlossene Reinigungsvorrichtung 12 führt eine Belüftungsleitung 34.

Der Aufbau der einzelnen Bauelemente der beschriebenen Reinigungsvorrichtung 12 sowie (eine nicht dargestellte) elektrische Ansteuerung der einzelnen Baugruppen sind an sich bekannt und werden daher nicht näher beschrieben.

Die Funktion der beschriebenen Vorrichtung ist die folgende: Nach Beschicken der Reinigungsvorrichtung 12 mit zu reinigendem Gut erfolgt in einer beispielhaften, jedoch nicht beschränkenden Ausführungsform zunächst eine Flüssigkeitsreinigung, bei der die Speisepumpe 8 in Betrieb gesetzt ist und reinigungsaktive Flüssigkeit, die in der Heizvorrichtung 10 gege-

benenfalls temperiert werden kann, der Reinigungsvorrichtung 12 zugeführt wird. In der Reinigungsvorrichtung 12 erfolgt ein Tauchbad des umlaufenden Reinigungsgutes und/oder ein Besprühen des Reinigungsgutes mit Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wird mittels der Förderpumpe 18 aus der Reinigungsvorrichtung 12 durch die Filtervorrichtung 16 hindurch abgezogen und der Abscheidekammer 4 zugeführt. In der Filtervorrichtung 16 setzt sich vorwiegend anorganischer Schmutz ab, der abgezogen wird. In der Abscheidekammer 4 setzt sich vorwiegend fetthaltiger Schmutz ab, der ebenfalls abgezogen wird.

Der beispielhaft beschriebenen Flüssig-Reinigungsstufe folgt eine Spülung unter gleichen Bedingungen mit reinigungsaktiver Flüssigkeit aus dem Tank 6.

Anschließend erfolgt eine Dampfreinigungsstufe bzw. Dampfspülungsstufe, bei der die Speisepumpe 26 in Betrieb gesetzt wird, so daß die reinigungsaktive Flüssigkeit in der Destilliervorrichtung 30 erhitzt und in Dampf umgewandelt wird. Infolge des azeotropen Charakters der als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendeten azeotropen Zubereitung weist dieser Dampf einen vorbestimmten Gehalt an Wasser und der weiteren Komponente bzw. den weiteren Komponenten auf. Bevorzugterweise ist bereits die flüssige azeotrope Zubereitung so aus ihren Komponenten zusammengesetzt, wie dies auch dem Gehalt der entsprechenden Komponenten in der Dampfphase entspricht. Der Dampf gelangt in der Reinigungsvorrichtung 12 in intensiven Kontakt mit dem zu reinigenden Gut, wobei zumindest ein Teil des Dampfes kondensiert. Das Kondensat wird mittels der Förderpumpe 18 nach Durchströmen der Filtervorrichtung 16 der Abscheidekammer zugeführt.

Wenn der Dampf aus der Destilliervorrichtung 30 über den Kondensator 22 und den Kühler 24 in den Vorratstank 6 zurückgeleitet wird, kann dadurch die Flüssigkeit aufbereitet werden.

An die Dampfreinigung bzw. Dampfspülung schließt sich vorteilhafterweise eine Umlufttrocknung oder Vakuumtrocknung an. Dabei wird innerhalb der Reinigungsvorrichtung 12 befindlicher Dampf mittels der Vakuumpumpe 20 abgesaugt, wobei sich in der Reinigungs-

vorrichtung 12 bildendes Kondensat durch die Filtervorrichtung 16 hindurchströmt. Der mit dem Kondensat vermischt Dampf wird nach Durchströmen des Kondensators 22 und des Kühlers 24 als Flüssigkeit dem Vorratstank 2 erneut zugeführt.

Nach Abschluß der Vakuumtrocknung wird die Abscheidekammer 4 über die Belüftungsleitung 34 belüftet, und das gereinigte Gut kann entnommen werden.

In einer alternativen Ausführungsform, die ebenfalls zu vorteilhaften Ergebnissen führt, werden die zu behandelnden Gegenstände in der Reinigungsvorrichtung 12 mit der als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendeten azeotropen Zubereitung besprührt. Dies geschieht in der Weise, daß sich die zu reinigenden Gegenstände mit der Flüssigkeit vollsaugen. Die anschließenden Verfahrensschritte sind im wesentlichen die gleichen, wie sie oben beschrieben wurden.

Die zu behandelnden Gegenstände sind nach der Behandlung in einem deutlich besseren Zustand als nach Behandlung in einem herkömmlichen Verfahren, d.h. unter Verwendung üblicher organischer Lösungsmittel für die Reinigungsschritte unter identischen Bedingungen. Insbesondere wurde überraschend festgestellt, daß nicht nur aller organischer Schmutz einschließlich lipophiler bzw. ölartiger oder fettartiger Substanzen entfernt wird, sondern auch der gesamte anorganische Schmutz, insbesondere anorganische Salze aus Schweiß, Farbpigmente usw.. Die behandelten Gegenstände haben keinen unangenehmen Geruch und zeigen ein hervorragendes Aussehen.

Wie bereits oben ausgeführt, zeigen azeotrope Zubereitungen mit Mischungslücke ein überraschend gutes und herkömmlichen Zubereitungen deutlich überlegenes Reinigungsverhalten.

Im Falle der Verwendung azeotroper Zubereitungen mit Mischungslücke werden im Fall der Behandlung in der flüssigen Phase die zu reinigenden Gegenstände mit einer azeotropen Zubereitung in Kontakt gebracht, die sich in einem Zustand befindet, in dem die Komponenten der azeotropen Zubereitung in getrennten oder zum mindest teilweise getrennten Phasen vorlie-

gen. Beispielsweise werden die im Zustand der Phasentrennung vorliegenden flüssigen azeotropen Zubereitungen mit Ultraschall behandelt oder intensiv umgepumpt oder gerührt, so daß sich eine milchige Emulsion der azeotropen Zubereitung bildet. Diese Emulsion löst nicht nur fettartige bzw. ölige Komponenten gut, sondern auch ionische bzw. salzartige Verunreinigungen.

Im Fall der Behandlung der zu reinigenden Gegenstände mit der azeotropen Zubereitung in der Dampfphase wird die azeotrope Zubereitung - wie vorstehend beschrieben - erhitzt, und es wird ein Dampf hergestellt, in dem die Komponenten in den Mengenverhältnissen vorliegen, die durch die charakteristischen Azeotrop-Eigenschaften bestimmt sind. Der Dampf kondensiert zumindest teilweise an den zu reinigenden Gegenständen, und es stellt sich dieselbe milchige Emulsion ein wie in der flüssigen Phase. Auch in diesem Fall wird ein ausgezeichnetes Fett- und Salz-Lösevermögen beobachtet.

Bei Erhöhung der Temperatur der azeotropen Zubereitung bis zum Phasenübergang flüssige Phase/Dampfphase gehen die Komponenten in der dem Azeotrop entsprechenden Mengenverhältnis in die Dampfphase über, und die azeotrope Zubereitung läßt sich problemlos destillativ aufbereiten.

Besonders vorteilhaft ist die letztgenannte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Reinigung von Metallteilen. So lassen sich beispielsweise bei Verwendung von Azeotropen mit Mischungslücke Läpp- und Polierpasten hervorragend von Metallteilen entfernen. Dafür wird beispielsweise eine mit sauren Additiven versetzte azeotrope Zubereitung als reinigungsaktive Flüssigkeit eingesetzt. Die Reinigung erfolgt in der oben beschriebenen Ein-Kammer-Anlage und kann kontinuierlich oder im Batch-Verfahren erfolgen.

Ebenfalls überraschend gut lassen sich von elektronischen Bauteilen SMD-Kleber (SMD = Surface Mount Devices) entfernen, wie sie in der Fertigung von SMD-Teilen bei doppelseitiger Bestückung verwendet werden, damit sich die Komponenten während des Lötvorgangs nicht lösen. Der Kleber wird üblicherweise über Dispenser-Systeme oder Schablonen aufge-

bracht, bevor die Leiterplatten befestigt werden. Gereinigt werden können fehlbedruckte/ dispenste Leiterplatten bzw. Schablonen. Überraschend lassen sich mit den erfindungsgemäß verwendeten azeotropen Zubereitungen Reinigungsergebnisse erzielen, die diejenigen mit herkömmlichen Lösungsmitteln wie Butylacetat oder Isopropanol deutlich übertreffen. Zudem sind Schutzvorkehrungen (beispielsweise gegen Explosionen bei entsprechend gefährdeten Lösungsmitteln) überflüssig.

In gleicher Weise lassen sich beim Löten überschüssig aufgebrachten Lötpasten in einfacher und umweltfreundlicher Weise von fehlbedruckten Platten und Schablonen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der genannten azeotropen Zubereitungen entfernen. Ebenfalls möglich ist die Entfernung von Flußmittel-Rückständen nach dem Löten. Die Reinigung erfolgt durch Sprühen, Sprühspülen und Trocknen der zu reinigenden Gegenstände bevorzugt im Tauchverfahren mit Ultraschall (Reinigungsstufe), Spülen mit oder ohne Ultraschall (Spülstufe) und Trocknung. Die Reinigung wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 60 °C durchgeführt, ist jedoch nicht auf diesen Temperaturbereich beschränkt. Insbesondere bei Behandlung der zu reinigenden Gegenstände in der Reinigungsstufe mit dem Dampf der azeotropen Zubereitung kann die Temperatur deutlich höher, beispielsweise auch über 100 °C liegen.

Besonders bevorzugt werden für Reinigungsverfahren gemäß der Erfindung azeotrope Zubereitungen gemäß der nachfolgenden Tabelle I verwendet. In dieser Tabelle sind auch die bevorzugten Verhältnisse organischer Komponenten (O.K.) : Wasser, die Siedepunkte der jeweiligen azeotropen Zubereitung sowie die Temperaturen angegeben, bei denen zu reinigende Gegenstände mit der jeweiligen azeotropen Zubereitung beispielhaft behandelt werden können. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die angegebenen Verhältnisse der Komponenten und Behandlungstemperaturen beschränkt.

Im Falle der Verwendung von Azeotropen mit Mischungslücke werden besonders bevorzugt Drei-Komponenten-Gemische aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether und Aminverbindungen bzw. N-heterocyclischen Verbindungen oder organischen Säuren gemäß der

nachfolgenden Tabelle II verwendet. Eine beispielhafte, nicht jedoch beschränkende Zusammensetzung der Azeotrope ist wie folgt: Wasser (90 Gew.-%), Dipropylenglykolmono-n-propylether (10 - y Gew.-%), y Gew.-% der in Tabelle II angegebenen Verbindungen.

Tabelle I

| Azeotrop-Zubereitung Organ. Komponente (O.K.) | Verhältnis O.K. : Wasser | Siedepunkt (°C) | Behandl.- Temp. (°C) |
|--|---|----------------------------------|---|
| No. 1 | 8.9 : 91.1 | 99.2 | 60 |
| No. 2 | 7.9 : 92.1 | 99.1 | 60 |
| No. 3 | 11 : 89 | 99 - 101 | 65 |
| No. 4 | 10 : 90 | 100 | 65 |
| No. 5 | 20 : 80 | 98.5 | 60 |
| No. 6 | 10.5 : 89.5 | 102 | 65 |
| No. 7 | 4.7 : 95.3 | 102 | 65 |
| No. 8 | 30.9 : 69.1 | 100 | 60 |
| No. 9 | 20 : 80 | 99.5 | 60 |
| No. 10 | 34 : 76 | 98 | 60 |
| No. 11 | 5 : 95 | 98 | 65 |
| No. 12 | 6,5 : 93,5 | 101 | 60 |

Tabelle II

| Organische Komponente | y (Gew.-%) | Siedetemperatur (°C) |
|------------------------------------|---------------------|----------------------|
| 1-Aminobutanol-2 | 0,3 | 101 |
| Monoisopropanolamin | 0,8 | 100 |
| 2-Amino-2-methyl-propanol-1 | 1,3 | 102 |
| 2-Amino-2-methyl-propandiol-1,3 | 1,5 | 101 |
| 3-(Aminomethyl-)pyridin | 0,16 | 101 |
| Ethanolamin | 0,3 | 104 |
| Aminoacetaldehyd-dimethylacetal | 2,4 3,4 4,2 | 101 |
| 4-Aminomorpholin | 0,4 | 101 |
| 1-Methylimidazol | 0,1 | 101 |
| 1,2-Dimethylimidazol | 0,1 | 100 - 102 |
| 1-Vinylimidazol | 0,3 | 101 |
| DABCO | 0,03 0,08 0,1 | 101 - 103 |
| 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]non-5-en | 0,02 | 100 - 103 |
| 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en | 0,02 | 101 - 103 |
| Essigsäure (80 %ig) | 1,5 | 100 - 101 |
| Hydroxyessigsäure | 0,5 | 100 - 101 |
| Ameisensäure | 1,5 | 100 - 101 |
| Buttersäure | 1,2 | 100 - 101 |

In Tabelle II findet sich auch der Siedepunkt (°C) der aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether und den angegebenen Verbindungen gebildeten azeotropen Zubereitung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Beispiel 1

Die Trommel der oben beschriebenen Reinigungsvorrichtung 12 wurde mit zu reinigendem Material beschickt. Das aus Textilien bestehende Material wurde im ersten Schritt unter Flüssig-Reinigungsbedingungen mit azeotropen Zubereitungen bei erhöhten Temperaturen behandelt. Die azeotropen Zubereitungen und die jeweiligen Behandlungstemperaturen sind in der obigen Tabelle I angegeben. Das Material wurde unter Bewegen in die warme azeotrope Zubereitung eingetaucht. Die warme azeotrope Zubereitung wurde in einem geschlossenen Kreislauf von der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 über eine Filtervorrichtung 16 geführt und der Abscheidekammer 4 zugeführt. In der Filtervorrichtung 16 setzte sich vorwiegend anorganischer Schmutz (Salze) ab, der abgezogen wurde. In der Abscheidekammer 14 setzte sich vorwiegend fetthaltiger Schmutz ab, der ebenfalls abgezogen wurde.

Dem ersten Behandlungsschritt folgte ein zweiter Behandlungsschritt, der ebenfalls unter Flüssig-Behandlungsbedingungen durchgeführt wurde. Frische azeotrope Zubereitung (Zusammensetzung: siehe Tabelle I; in jedem Lauf hatte die azeotrope Zubereitung des zweiten Behandlungsschritts dieselbe Zusammensetzung wie diejenige des ersten Schritts) wurde der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 bei erhöhter Temperatur zugeführt. Das Material wurde in einem zweiten geschlossenen Kreislauf von der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 über eine Filtervorrichtung 16 der Abscheidekammer 4 zugeführt. Die Abscheidung von anorganischen und organischen Substanzen erfolgte in gleicher Weise wie im ersten Behandlungsschritt.

Dem zweiten Behandlungsschritt folgte ein dritter Behandlungsschritt, bei dem das zu behandelnde Material mit dem Dampf der jeweiligen azeotropen Zubereitung behandelt wurde. Diese hatte die für das jeweilige Azeotrop typische Zusammensetzung (siehe Tabelle I). Die azeotrope Zubereitung wurde nach Passieren der Zufuhrpumpe in eine Destillationsvorrichtung in die Dampfphase überführt. Der Dampf wurde in innigen Kontakt mit dem zu behandelnden Material in der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 gebracht. Zum Zeitpunkt des Kontakts mit dem Material wurde ein Teil des Dampfs kondensiert. Die Flüssigkeit aus dem nach den Kondensation erfolgenden Reinigungsschritt wurde aus der Trommel entfernt und nach Passieren der Filtervorrichtung 16 zum Abtrennen der organischen Substanzen der Abscheidekammer 4 zugeleitet, wo organische Verunreinigungen abgetrennt wurden. Der Dampf, der nicht bereits in der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 kondensiert war, wurde aus der Trommel abgezogen, kondensiert und (nach gegebenenfalls stattfindender Filtration) dem Vorratstanks 2 für die weitere Verwendung zugeführt.

Nach Abziehen des Dampfs der azeotropen Zubereitung wurde die Trommel evakuiert, beispielsweise auf 10^{-2} bar, und der restliche Dampf wurde in derselben Weise wie oben beschrieben abgezogen. Das warme behandelte Material setzte das Wasser und die organische Komponente der azeotropen Zubereitung im Vakuum frei, so daß es nach 10 Minuten der Vakuumbehandlung trocken war.

Das zu behandelnde Material war in viel besserem Zustand als solches Material, das in herkömmlicher Weise behandelt worden war. Sowohl anorganische als auch organische Verschmutzungen waren vollständig entfernt. Das Material hatte keinen unangenehmen Geruch und ein hervorragendes Aussehen. Es konnte mit gutem Ergebnis gebügelt bzw. gepreßt werden.

Der dritte Schritt (Dampfbehandlung) ist nach Flüssigreinigung nicht zwingend erforderlich; es wurden gleich gute Ergebnisse wie vorstehend beschrieben auch ohne die Dampfbehandlung erzielt. Ebenfalls ist es erfindungsgemäß möglich, die Schritte der Behandlung des zu reinigenden Materials mit flüssiger azeotroper Zubereitung durch Schritte der Behandlung

mit dampfförmiger azeotroper Zubereitung ganz oder teilweise zu ersetzen. Auch bei dieser Verfahrensweise wurden gleich gute Reinigungsergebnisse erzielt.

Beispiel 2

Fehlbedruckte Leiterplatten bzw. Schablonen aus der SMD-Fertigung wurden mit einem Drei-Komponenten-Gemisch aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether bzw. einer Aminverbindung bzw. N-heterocyclischen Verbindung bzw. organischen Säuren behandelt, wie es beispielhaft aus Tabelle II ersichtlich ist. Die Drei-Komponenten-Gemische, die als reinigungsaktive Flüssigkeiten verwendet wurden, bestanden zu 90 Gew.-% aus Wasser, zu $(10 - y)$ Gew.-% aus Dipropylenglykolmono-n-propylether und zu y Gew.-% aus einer der in Tabelle II aufgeführten Verbindungen. Die Reinigung erfolgte im Sprühverfahren.

Die Leiterplatten bzw. Schablonen wurden zur Entfernung von SMD-Kleber bei den in Tabelle II angegebenen Siedetemperaturen mit den flüssigen azeotropen Zubereitungen unter Anwendung von Ultraschall behandelt (Ultraschall ist jedoch nicht zwingend zur Erzielung guter Reinigungsergebnisse erforderlich). Die azeotropen Zubereitungen lagen in Form einer milchigen Emulsion vor, die bei Aufbringen von Ultraschall fast klar wurde. Es erfolgte eine restlose Entfernung der Kleber, ohne daß Schutzvorrichtungen, beispielsweise zum Schutz vor Explosionen, in der Anlage vorgesehen werden mußten.

Die Reinigungsergebnisse waren erheblich besser als bei Anwendung herkömmlicher Lösungsmittel wie Butylacetat oder Isopropanol. Zusätzlich muß bei letzteren aus Arbeitssicherheitsgründen ein Schutz der Anlage gegen Explosionen zwingend vorgesehen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Gegenständen, bei welchem ein durch Erwärmung einer reinigungsaktiven Flüssigkeit hergestellter Dampf mit den zu reinigenden Gegenständen in Berührung gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung in Form einer Mischung aus Wasser und wenigstens einer weiteren Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, wobei die weitere(n) Komponente(n) und das Wasser beim Phasenübergang flüssige Phase / Dampfphase ein Azeotrop bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend die Schritte, daß man
 - eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und wenigstens einer Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen in einem Gewichtsverhältnis (Komponente(n) mit hydrophilen und lipophilen Gruppen) : Wasser von 0,05 bis 99,95 : 99,95 bis 0,05 bildet;
 - die zu reinigenden Gegenstände wenigstens einmal mit der azeotropen Zubereitung in Kontakt bringt und flüssige azeotrope Zubereitung einschließlich damit entfernter Verunreinigungen von den zu reinigenden Gegenständen ablaufen läßt;
 - Reste der azeotropen Zubereitung auf bzw. in den zu reinigenden Gegenständen durch Verdampfen entfernt; und
 - den Dampf der azeotropen Zubereitung kondensiert und die durch Kondensation zurückgewonnene azeotrope Zubereitung für einen erneuten Reinigungsschritt verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin man die zu reinigenden Gegenstände wenigstens einmal mit einem Dampf der azeotropen Zubereitung in Kontakt bringt und während der Dauer des Kontakts den Dampf der azeotropen Zubereitung an den zu reinigenden Gegenständen kondensieren läßt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung in Form einer Mischung aus Wasser und wenigstens einer weiteren Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, wobei die weitere(n) Komponente(n) und das Wasser beim Phasenübergang flüssige Phase / Dampfphase ein Azeotrop bilden und das Azeotrop ein Azeotrop mit Mischungslücke bei einer Temperatur zwischen 0 °C und der Temperatur des Phasenübergangs flüssige Phase / Dampfphase bei Normaldruck, bevorzugt ein Azeotrop mit einer Mischungslücke bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C und 110 °C bei Normaldruck, ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei neben Wasser als weitere Komponente der reinigungsaktiven Flüssigkeit eine organische Komponente der allgemeinen Formel



verwendet wird, worin

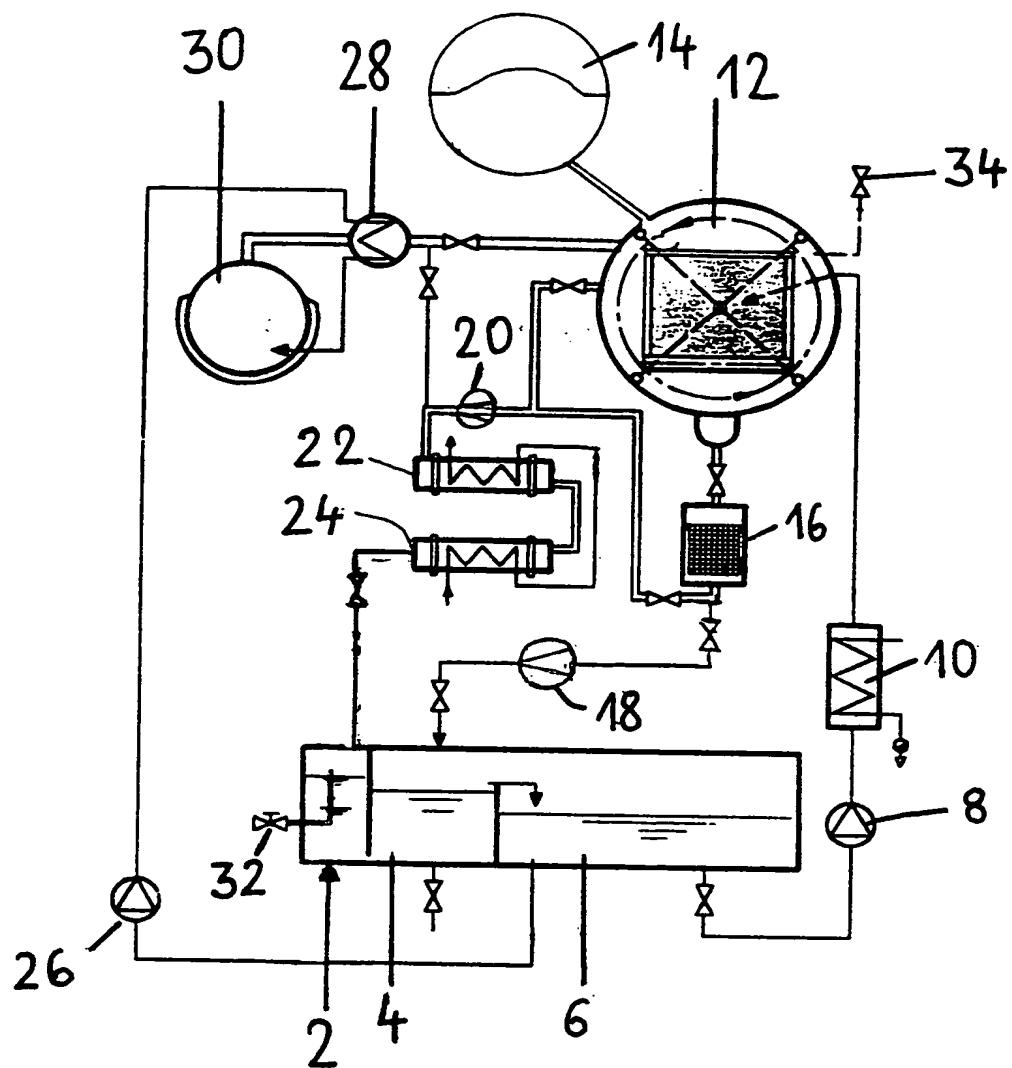
- R^1 und R^3 jeweils unabhängig voneinander stehen für H; geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte C₁- bis C₁₈- Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können; gesättigte oder ungesättigte cyclische C₁- bis C₈- Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können; Hydroxy; C₁- bis C₈- Alkoxy; Amino, worin ein oder beide Wasserstoff(e) durch C₁- bis C₈- Alkylgruppen ersetzt sein können; und
- X steht für -O-; -C(=O)-; -C(=O)-O-; -NH-; -NR¹-; -N(-OH)-; geradkettige oder verzweigte -(C₁- bis C₈)Alkylengruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können; und n für ganze Zahlen von 1, 2, 3, etc. steht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin man das Mischungsverhältnis von Wasser und der/den weiteren Komponente(n) in der azeotropen Zubereitung im wesentlichen auf das Verhältnis einstellt, das in dem Dampf zugegen ist, der aus der flüssigen azeotropen Zubereitung bei Erhitzen entsteht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin man der reinigungsaktiven Flüssigkeit wenigstens einen nicht selbstständig verdampfenden Reinigungsverstärker und/oder wenigstens ein Korrosionsschutz-Additiv zusetzt, bevorzugt wenigstens einen nicht selbstständig verdampfenden Reinigungsverstärker und/oder wenigstens ein Korrosionsschutz-Additiv, das/die mit der azeotropen Zubereitung destilliert/destillieren.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und einer organischen Komponente verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 8, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und einer organischen Komponente in relativen Mengen von $(100 - x)$ Gew.-% : x Gew.-% verwendet, worin x im Bereich $0 < x \leq 35$, bevorzugt im Bereich $3 \leq x \leq 25$, besonders bevorzugt im Bereich $4 \leq x \leq 15$ liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und zwei organischen Komponenten verwendet, bevorzugt eine azeotrope Zubereitung aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether und einer weiteren organischen Komponente.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 10, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser, einem Glykolether, bevorzugt Dipropylenglykolmono-n-propylether, und einer weiteren organischen Komponente in relativen Mengen von 90 Gew.-% : $(10 - y)$ Gew.-% : y Gew.-% verwendet, worin y im Bereich $0 < y \leq 5$, bevorzugt im Bereich $0 < y \leq 2$, liegt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/1

**FIGUR 1**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|----------|----------------|
| Internat | Application No |
| PCT/EP | 97/01192 |

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D7/50 C11D7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 475 596 A (UNION CAMP CORP) 18 March 1992 see page 5, column 7, line 13 - line 55; claims 3-17 --- | 1-5 |
| X | EP 0 416 763 A (BUSH BOAKE ALLEN LTD) 13 March 1991 see claims --- | 1-5 |
| P,X | WO 96 28535 A (DOW CHEMICAL CO ;KUEMIN MARIUS A M (CH); SCHNEIDER MICHAEL (CH)) 19 September 1996 see claims 1-8 --- | 1-5,9-11 |
| A | GB 2 265 631 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6 October 1993 see claims --- | 1-5,10 -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 10 July 1997 | 22.07.97 |
| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016 | Grittern, A |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----------------|----------------|
| Internal | Application No |
| PCT/EP 97/01192 | |

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P,X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 96-255159 XP002035006 & JP 08 104 764 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK) , 23 April 1996 see abstract</p> <p>---</p> | 1 |
| X | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 007, 31 August 1995 & JP 07 096257 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK), 11 April 1995, see abstract</p> <p>-----</p> | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/EP 97/01192 |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|----------------------------------|
| EP 0475596 A | 18-03-92 | DE 69113941 D DE 69113941 T ES 2077807 T | 23-11-95 11-04-96 01-12-95 |
| EP 0416763 A | 13-03-91 | JP 3178305 A | 02-08-91 |
| WO 9628535 A | 19-09-96 | AU 4998896 A | 02-10-96 |
| GB 2265631 A | 06-10-93 | NONE | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| | |
|-----------------|------------------|
| Internat | les Aktenzeichen |
| PCT/EP 97/01192 | |

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D7/50 C11D7/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 475 596 A (UNION CAMP CORP) 18.März 1992 siehe Seite 5, Spalte 7, Zeile 13 - Zeile 55; Ansprüche 3-17 --- | 1-5 |
| X | EP 0 416 763 A (BUSH BOAKE ALLEN LTD) 13.März 1991 siehe Ansprüche --- | 1-5 |
| P,X | WO 96 28535 A (DOW CHEMICAL CO ;KUEMIN MARIUS A M (CH); SCHNEIDER MICHAEL (CH)) 19.September 1996 siehe Ansprüche 1-8 --- | 1-5,9-11 |
| A | GB 2 265 631 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6.Oktober 1993 siehe Ansprüche --- | 1-5,10 -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10.Juli 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22.07.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| | |
|----------|----------------|
| Internat | s Aktenzeichen |
| PCT/EP | 97/01192 |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| P,X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 96-255159 XP002035006 & JP 08 104 764 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK) , 23.April 1996 siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p> | 1 |
| X | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 007, 31.August 1995 & JP 07 096257 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK), 11.April 1995, siehe Zusammenfassung</p> <p>-----</p> | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internati es Aktenzeichen

PCT/EP 97/01192

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--|----------------------------------|
| EP 0475596 A | 18-03-92 | DE 69113941 D DE 69113941 T ES 2077807 T | 23-11-95 11-04-96 01-12-95 |
| EP 0416763 A | 13-03-91 | JP 3178305 A | 02-08-91 |
| WO 9628535 A | 19-09-96 | AU 4998896 A | 02-10-96 |
| GB 2265631 A | 06-10-93 | KEINE | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PTO/PCT Rec'd 08 SEP 1998

PCT

09/142452

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 96/07078 WO | WEITERES VORGEHEN | siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 |
| Internationales Aktenzeichen PCT / EP 97/ 01192 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/1997 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 08/03/1996 |
| Anmelder DR. O. K. WACK CHEMIE GMBH et al. | | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt.
 - das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
 - dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
 - wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
 - wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:

Abb. Nr. _____

 - wie vom Anmelder vorgeschlagen
 - weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
 - weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01192

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D7/50 C11D7/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 475 596 A (UNION CAMP CORP) 18.März 1992 siehe Seite 5, Spalte 7, Zeile 13 - Zeile 55; Ansprüche 3-17 --- | 1-5 |
| X | EP 0 416 763 A (BUSH BOAKE ALLEN LTD) 13.März 1991 siehe Ansprüche --- | 1-5 |
| P,X | WO 96 28535 A (DOW CHEMICAL CO ;KUEMIN MARIUS A M (CH); SCHNEIDER MICHAEL (CH)) 19.September 1996 siehe Ansprüche 1-8 --- | 1-5,9-11 |
| A | GB 2 265 631 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6.Oktober 1993 siehe Ansprüche --- | 1-5,10 -/-- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10.Juli 1997

22 07.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01192

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| P,X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 96-255159 XP002035006 & JP 08 104 764 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK) , 23.April 1996 siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p> | 1 |
| X | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 007, 31.August 1995 & JP 07 096257 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK), 11.April 1995, siehe Zusammenfassung</p> <p>-----</p> | 1 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01192

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|----------------------------------|
| EP 0475596 A | 18-03-92 | DE 69113941 D DE 69113941 T ES 2077807 T | 23-11-95 11-04-96 01-12-95 |
| EP 0416763 A | 13-03-91 | JP 3178305 A | 02-08-91 |
| WO 9628535 A | 19-09-96 | AU 4998896 A | 02-10-96 |
| GB 2265631 A | 06-10-93 | NONE | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT-Application PCT/EP97/00192
Translation of claims attached to the IPER

1. Method of cleaning an object with a cleaning liquid, which contains more than 65 % per weight water and at least one organic component, which has a miscibility gap when being mixed with water at a temperature being present at the liquid cleaning step.
2. Method according to claim 1, characterized in that ultrasonic waves are present when the object to be cleaned and the cleaning liquid are in contact.
3. Method according to claim 1 or 3, characterized in that the organic component is such that the miscibility gap is present when the cleaning liquid is warmed up.
4. Method according to claim 3, characterized by a step within which vapor of the cleaning liquid is condensating at the object to be cleaned.
5. Method according to one of the claims 1 to 4, characterized in that the organic component is such that the cleaning liquid forms an azeotrope.
6. Method according to claim 5, characterized in that the cleaning liquid has a composition, which corresponds to its vapor.
7. Method according to claim 6, characterized in that the cleaning liquid is guided through a vaporizing/condensating circuit, which contains a filter.
8. Method according to one of claims 1 to 7, characterized in that said organic component, forming a solvent, is represented by the general formula $R^1 - [X]_n - R^3$
wherein R^1 and R^3 each independently represent H; C₁-C₁₈ straight chain or branched saturated or unsaturated alkyl, wherein one or more of not adjacent -CH₂- groups may be replaced by -O-; C₁-C₈ cyclic saturated or unsaturated alkyl, wherein one or more of not adjacent -CH₂- groups may be replaced by -O-; hydroxy; C₁-C₈ alkoxy; amino wherein one or both hydrogen(s) may be replaced by C₁-C₈ alkyl;
X represents -O-; -C(=O)-; -C(=O)-O-; -NH-; -NR¹-; -N(-OH)-; -(C₁-C₈) straight chain or branched alkylene-, wherein one or more of not adjacent -CH₂- groups may be replaced by -O-; and n represents integers of 1, 2, 3, etc.
9. Method according to one of claims 1 to 8, characterized in that the content of water of the cleaning liquid is > 75 % per weight, advantageously > 25 % per weight.
10. Method according to one of claims 1 to 9, characterized in that the cleaning liquid contains a non-self evaporating cleaning intensifier and/or a corrosion inhibitor additive.
11. Method according to one of claims 1 to 10, characterized in that the cleaning liquid contains in addition to glycolether, advantageously Dipropylengylcol mono-n-propylether, a further organic component.
12. Method according to one of claims 1 to 11, characterized in that the temperature present at the liquid cleaning is between 40 and 60 °C.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

09/142452

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

BARSKE, Heiko
BLUMBACH, KRAMER & PARTNER
Radeckestrasse 43
D-81245 München
ALLEMAGNE

| | |
|---------------------|--|
| PATENTCONSULT | |
| MÜNCHEN | |
| 19. Juni 1998 | |
| RE: WV FRIST. | MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNGSBERICHTS (Regel 71.1 PCT) |
| NOT. | |

PCT

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

18.06.98

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
96/07078 WO

WICHTIGE MITTEILUNG

| | | |
|--|---|--|
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/01192 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/1997 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 08/03/1996 |
|--|---|--|

Anmelder
DR. O. K. WACK CHEMIE GMBH et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung
beauftragten Behörde

Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter
S. Jacobus-Pruess
Ride, M-C
Tel. (+49-89) 2399-8082



THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

| | | |
|--|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 96/07078 WO | WEITERES VORGEHEN | siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/01192 | Internationales Anmeldedatum (<i>Tag/Monat/Jahr</i>) 10/03/1997 | Priority date (<i>Tag/Monat/Jahr</i>) 08/03/1996 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D7/50 | | |
| Anmelder DR. O. K. WACK CHEMIE GMBH et al. | | |

| |
|--|
| 1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt. |
| 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. <input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). |
| Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter. |
| 3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung |

| | |
|--|---|
| Datum der Einreichung des Antrags 08/10/1997 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.05.98 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Klier, E Telefon (+49-89) 2399-8531 |



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/01192

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.:*)

Beschreibung, Seiten:

1-22 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

siehe Beiblatt

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 10 - 11 |
| | Nein: Ansprüche 1 - 9 |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche |
| | Nein: Ansprüche 1 - 11 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1 - 11 |
| | Nein: Ansprüche |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/01192

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

✓

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: EP-A-475596
- D2: EP-A-416763
- D3: JP-A-7096257
- D4: GB-A-2265631

III.

Die mit Schreiben vom 25.02.98 eingereichten Änderungen bringen Sachverhalte ein, die im Widerspruch zu Artikel 34 (2) b) PCT über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgehen. Es handelt sich dabei u.a. um folgende Änderungen:

"die mehr als 65 Gew.-% Wasser und wenigstens eine organische Komponente enthält, welche beim Mischen mit Wasser bei der Flüssigreinigung herrschenden Temperatur eine Mischungslücke bildet"

In der ursprünglichen Anmeldung gibt es keine Grundlage für die unterstrichenen Verallgemeinerungen. Die ursprüngliche Anmeldung war auf ein völlig unterschiedliches Verfahren gerichtet.

Deshalb wurde dieser Bericht ohne Berücksichtigung der Änderungen erstellt.

1. Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 ist nicht neu.
 - 1.1. D1 und D2 beschreiben Reinigungsverfahren bei denen Dampf (98°C) von azeotropen Zubereitungen, die Wasser und Alkohole enthalten, an den zu reinigenden Gegenständen kondensiert werden (siehe insbesondere D1: Spalte 8, Zeilen 15 - 29, Spalte 3, Zeile 57 - Spalte 4, Zeile 2; D2: Spalte 8, Zeilen 11- 30; Spalte 4, Zeilen 4-23).
 - 1.2. D3 offenbart ein sicheres Reinigungsverfahren, indem ein Azeotrop aus Wasser und Terpenen, die schlecht Wasserlöslich sind, in der Dampfphase zum Reinigen von Gegenständen verwendet wird. Die organische Phase besteht aus Terpenen und da der Begriff hydrophil und lipophil nicht klar zwischen den funktionellen Gruppen unterscheidet, scheint auch dieses Dokument neuheitsschädlich zu sein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. Die abhängigen Ansprüche enthalten keine zusätzlichen Merkmale die nicht schon aus den obenzitierten Dokumenten (D1-D4) bekannt bzw. offensichtlich ableitbar sind, zumal binäre und ternäre Azeotrope allgemein bekannt sind die u.a. Wasser und Glycolether enthalten.

VI.

JP-A-8104764 wurde am 18.08.94 eingereicht, beansprucht die Priorität des Anmeldedatums und wurde am 23.04.96 veröffentlicht.

Ein Verfahren ist offenbart indem eine azeotrope Mischung aus Wasser und z.B. Terpenealkohol oder Terpenealdehyd in der Dampfphase zum Reingen verwendet wird.

WO-A-9628535 wurde am 04.03.96 eingereicht, beansprucht die Priorität vom 09.03.95 und wurde am 19.09.96 veröffentlicht.

Eine Reinigung in der Dampfphase ist nicht explicit offenbart.

VII.

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1-D4 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

VIII.

Die in den Ansprüchen 1,2 und 4 benutzten Ausdrücke hydrophil und hydrophob sind vage und lassen den Leser über die Bedeutung der betreffenden technischen Merkmale im Ungewissen. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieser Ansprüche nicht klar ist (Artikel 6 PCT).

Anspruch 11 ist unklar definiert, da nicht klar ist auf welche Komponenten des ternären Systems sich die einzelnen relativen Mengen (90%, (10-y)% und y%) beziehen. Des Weiteren ist das Azeotrop durch die zu erzielende Mengenangabe definiert. Aus der Anmeldung geht jedoch nicht hervor, wie ohne unzumutbaren Aufwand und ohne weiteren erforderlichen Aufwand ternäre Azeotrope gefunden werden können wobei eine Komponente 90 Gew.-% Anteil hat. Nur Beispiel 4 scheint unter den Schutzzumfang zu fallen. Somit sind weder die Kriterien des Art. 5 noch des Art. 6 PCT erfüllt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen eines Gegenstandes mit einer reinigungsaktiven Flüssigkeit, die mehr als 65 Gew.-% Wasser und wenigstens eine organische Komponente enthält, welche beim Mischen mit Wasser bei der Flüssigreinigung herrschenden Temperatur eine Mischungslücke bildet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Berührung zwischen dem zu reinigenden Gegenstand und der reinigungsaktiven Flüssigkeit unter Einwirkung von Ultraschall erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente derart gewählt ist, daß die Mischungslücke beim Erwärmen der reinigungsaktiven Flüssigkeit auftritt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Verfahrensschritt, bei dem der Dampf der reinigungsaktiven Flüssigkeit an dem zu reinigenden Gegenstand kondensiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente derart gewählt ist, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit ein Azeotrop bildet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit eine ihrem Dampf entsprechende Zusammensetzung hat.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit in einem einen Filter enthaltenden Verdampfungs-Kondensations-Kreislauf geführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine organische Komponente der allgemeinen Formel $R^1 - [X]_n - R^3$ verwendet

THIS PAGE BLANK (USPTO)

wird, worin

R^1 und R^3 jeweils unabhängig voneinander stehen für H.; geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte C_1 - bis C_{18} Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können; gesättigte oder ungesättigte cyclische C_1 - bis C_8 - Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können; Hydroxy; C_1 - bis C_8 - Alkoxy; Amino, worin ein oder beide Wasserstoff(e) durch C_1 - bis C_8 - Alkylgruppen ersetzt sein können; und

X steht für $-O-$; $-C(=O)-$; $-C(=O)-O-$; $-NH-$; $-NR^1-$; $-N(OH)-$; geradkettige oder verzweigte $-(C^1_1$ - bis C_8 -Alkylengruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können; und n für ganze Zahlen von 1, 2, 3, etc. steht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der reinigungsaktiven Flüssigkeit > 75 Gew.-%, bevorzugt > 85 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit einen nicht selbständig verdampfenden Reinigungsverstärker und/oder ein Korrosionsschutz-Additiv enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die rei~~n~~ nigungsaktive Flüssigkeit neben einem Glykolether, bevorzugt Dipropylenglykolmono-n-propylether, eine weitere organische Komponente enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Flüssigreinigung herrschende Temperatur im Bereich von 40 bis 60 °C liegt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6
1
09/142452

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

| | | | |
|-------|-----|------|-----|
| REC'D | 02 | JULY | 998 |
| WIPO | PCT | | |

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

| | | | |
|--|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 96/07078 WO | WEITERES VORGEHEN | | siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/01192 | Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/1997 | Priority date (Tag/Monat/Jahr) 08/03/1996 | |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D7/50 | | | |
| Anmelder DR. O. K. WACK CHEMIE GMBH et al. | | | |

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

- Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Berichts
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

| | |
|--|---|
| Datum der Einreichung des Antrags 08/10/1997 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.06.98 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Klier, E Telefon (+49-89) 2399-8531 |
|  | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/01192

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1- 22 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1- 11 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

siehe Beiblatt

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

- | | |
|--------------------------------|--|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 10 - 11 Nein: Ansprüche 1 - 9 |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche 1 - 11 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1 - 11 Nein: Ansprüche |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/01192

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

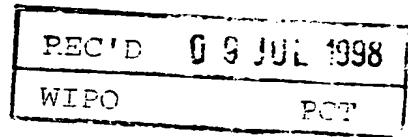
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP- A- 475596

D2: EP- A- 416763

D3: JP- A- 7096257

D4: GB- A- 2265631

I.

Die mit Schreiben vom 25.02.98 eingereichten Änderungen bringen Sachverhalte ein, die im Widerspruch zu Artikel 34 (2) b) PCT über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgehen. Es handelt sich dabei u.a. um folgende Änderungen:

"die mehr als 65 Gew.- % Wasser und wenigstens eine organische Komponente enthält, welche beim Mischen mit Wasser bei der Flüssigreinigung herrschenden Temperatur eine Mischungslücke bildet"

In der ursprünglichen Anmeldung gibt es keine Grundlage für die unterstrichenen Verallgemeinerungen. Die ursprüngliche Anmeldung war auf ein völlig unterschiedliches Verfahren gerichtet.

Deshalb wurde dieser Bericht ohne Berücksichtigung der Änderungen erstellt.

V.

1. Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 ist nicht neu.
 - 1.1. D1 und D2 beschreiben Reinigungsverfahren bei denen Dampf (98°C) von azeotropen Zubereitungen, die Wasser und Alkohole enthalten, an den zu reinigenden Gegenständen kondensiert werden (siehe insbesondere D1: Spalte 8, Zeilen 15 - 29, Spalte 3, Zeile 57 - Spalte 4, Zeile 2; D2: Spalte 8, Zeilen 11- 30; Spalte 4, Zeilen 4- 23).
 - 1.2. D3 offenbart ein sicheres Reinigungsverfahren, indem ein Azeotrop aus Wasser und Terpenen, die schlecht Wasserlöslich sind, in der Dampfphase zum Reinigen von Gegenständen verwendet wird. Die organische Phase besteht aus Terpenen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

und da der Begriff hydrophil und lipophil nicht klar zwischen den funktionellen Gruppen unterscheidet, scheint auch dieses Dokument neuheitsschädlich zu sein.

2. Die abhängigen Ansprüche enthalten keine zusätzlichen Merkmale die nicht schon aus den obenzitierten Dokumenten (D1- D4) bekannt bzw. offensichtlich ableitbar sind, zumal binäre und ternäre Azeotrope allgemein bekannt sind die u.a. Wasser und Glycolether enthalten.

VI.

JP- A- 8104764 wurde am 18.08.94 eingereicht, beansprucht die Priorität des Anmeldedatums und wurde am 23.04.96 veröffentlicht.

Ein Verfahren ist offenbart indem eine azeotrope Mischung aus Wasser und z.B. Terpenealkohol oder Terpenealdehyd in der Dampfphase zum Reingen verwendet wird.

WO- A- 9628535 wurde am 04.03.96 eingereicht, beansprucht die Priorität vom 09.03.95 und wurde am 19.09.96 veröffentlicht.

Eine Reinigung in der Dampfphase ist nicht explicit offenbart.

VII.

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1- D4 offenbare einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

VIII.

Die in den Ansprüchen 1,2 und 4 benutzten Ausdrücke hydrophil und hydrophob sind vage und lassen den Leser über die Bedeutung der betreffenden technischen Merkmale im Ungewissen. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieser Ansprüche nicht klar ist (Artikel 6 PCT).

Anspruch 11 ist unklar definiert, da nicht klar ist auf welche Komponenten des ternären Systems sich die einzelnen relativen Mengen (90%, (10- y)% und y%) beziehen. Desweiteren ist das Azeotrop durch die zu erzielende Mengenangabe definiert. Aus der Anmeldung geht jedoch nicht hervor, wie ohne unzumutbaren Aufwand und ohne weiteren erforderlichen Aufwand ternäre Azeotrope gefunden

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/01192

werden können wobei eine Komponente 90 Gew.- % Anteil hat. Nur Beispiel 4 scheint unter den Schutzmfang zu fallen. Somit sind weder die Kriterien des Art. 5 noch des Art. 6 PCT erfüllt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen eines Gegenstandes mit einer reinigungsaktiven Flüssigkeit, die mehr als 65 Gew.-% Wasser und wenigstens eine organische Komponente enthält, welche beim Mischen mit Wasser bei der Flüssigreinigung herrschenden Temperatur eine Mischungslücke bildet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Berührung zwischen dem zu reinigenden Gegenstand und der reinigungsaktiven Flüssigkeit unter Einwirkung von Ultraschall erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente derart gewählt ist, daß die Mischungslücke beim Erwärmen der reinigungsaktiven Flüssigkeit auftritt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Verfahrensschritt, bei dem der Dampf der reinigungsaktiven Flüssigkeit an dem zu reinigenden Gegenstand kondensiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente derart gewählt ist, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit ein Azeotrop bildet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit eine ihrem Dampf entsprechende Zusammensetzung hat.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit in einem einen Filter enthaltenden Verdampfungs-Kondensations-Kreislauf geführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine organische Komponente der allgemeinen Formel $R^1 - [X]_n - R^3$ verwendet

THIS PAGE BLANK (USPTO)

wird, worin

R¹ und R³ jeweils unabhängig voneinander stehen für H.; geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte C₁- bis C₁₈ Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können; gesättigte oder ungesättigte cyclische C₁- bis C₈- Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können; Hydroxy; C₁- bis C₈- Alkoxy; Amino, worin ein oder beide Wasserstoff(e) durch C₁- bis C₈- Alkylgruppen ersetzt sein können; und

X steht für -O-; -C(=O)-; -C(=O)-O-; -NH-; -NR¹-; -N(OH)-; geradkettige oder verzweigte -(C¹- bis C₈-Alkylengruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können; und n für ganze Zahlen von 1, 2, 3, etc. steht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der reinigungsaktiven Flüssigkeit > 75 Gew.-%, bevorzugt > 85 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit einen nicht selbständig verdampfenden Reinigungsverstärker und/oder ein Korrosionsschutz-Additiv enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die reinigungsaktive Flüssigkeit neben einem Glykolether, bevorzugt Dipropylenglykolmono-n-propylether, eine weitere organische Komponente enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Flüssigreinigung herrschende Temperatur im Bereich von 40 bis 60 °C liegt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|--|
| Applicant's or agent's file reference 96/07078 WO | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/EP97/01192 | International filing date (day/month/year) 10 March 1997 (10.03.1997) | Priority date (day/month/year) 08 March 1996 (08.03.1996) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 7/50, 7/26 | | |
| Applicant DR. O.K. WACK CHEMIE GMBH | | |

| |
|---|
| 1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. |
| 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. |
| <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets. |
| 3. This report contains indications relating to the following items: |
| I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report |
| II <input type="checkbox"/> Priority |
| III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention |
| V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited |
| VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application |
| VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application |

| | |
|---|--|
| Date of submission of the demand 08 October 1997 (08.10.1997) | Date of completion of this report 17 June 1998 (17.06.1998) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465 | Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP97/01192

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- the international application as originally filed.
- the description, pages 1 - 22, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- the claims, Nos. 1 - 11, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- the drawings, sheets/fig 1, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages _____
 the claims, Nos. _____
 the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 97/01192

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

...
3. ...

The amendments submitted with the letter of February 25, 1998 introduce substantive matter which, contrary to PCT Article 34(2)(b), goes beyond the disclosure in the international application as filed. This concerns the following amendments *inter alia*:

"which contains more than 65 weight % water and at least one organic component which, when mixed with water at the temperature prevailing during liquid cleaning, forms a miscibility gap".

The original application provides no basis for the underlined generalizations. The original application was directed to a completely different process.

Therefore this report disregards these amendments.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 97/01192

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

| | | | |
|-------------------------------|--------|--------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 10, 11 | YES |
| | Claims | 1 - 9 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 1 - 11 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1 - 11 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 475 596

D2: EP-A-0 416 763

D3: JP-A-07 096 257

D4: GB-A-2 265 631.

1. The subject matter of independent claim 1 is not novel.

1.1 D1 and D2 describe cleaning processes in which water vapour (98°C) from azeotropic preparations containing water and alcohols is condensed on the objects to be cleaned (cf. in particular D1: column 8, lines 15 to 29, column 3, line 57 to column 4, line 2; D2: column 8, lines 11 to 30; column 4, lines 4 to 23).

1.2 D3 discloses a safe cleaning process in which an azeotrope of water and terpenes, which do not dissolve well in water, is used in the vapour phase for cleaning objects. The organic phase consists of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 97/01192

terpenes and, since the terms hydrophilic and lipophilic do not differentiate clearly between the functional groups, that document also appears to be prejudicial to novelty.

2. The dependent claims do not contain any additional features which are not already known or are not obvious from above-mentioned D1 to D4, in particular since binary and ternary azeotropes that contain inter alia water and glycol ether are generally known.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP97/01192

VI Certain documents cited**1. Certain published documents (Rule 70.10)**

| Application No. Patent No. | Publication date (day/month/year) | Filing date (day/month/year) | Priority date (valid claim) (day/month/year) |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| EP-A-475596 | | | |
| EP-A-416763 | | | |
| JP-A-7096257 | | | |
| GB-A-2265631 | | | |

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

| Kind of non-written disclosure | Date of non-written disclosure (day/month/year) | Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year) |
|--------------------------------|--|---|
| | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 97/01192**Supplemental Box**
(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.

JP-A-08 104 764 was filed on August 18, 1994, claims the priority of the filing date and was published on April 23, 1996.

A process in which an azeotropic mixture of water and, for example, terpene alcohol or terpene aldehyde is used in the vapour phase for cleaning purposes is disclosed.

WO-A-96/28535 was filed on March 4, 1996, claims the priority of March 9, 1995 and was published on September 19, 1996.

Cleaning in the vapour phase is not explicitly disclosed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 97/01192**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description did not cite D1 to D4 and it did not briefly outline the relevant prior art contained therein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The terms "hydrophilic" and "hydrophobic" used in claims 1, 2 and 4 are vague and leave the reader uncertain as to the meaning of the technical features in question. Consequently, the definition of the subject matter of these claims is unclear (PCT Article 6).

Claim 11 is not clearly defined since it is unclear to which components of the ternary system the individual relative amounts (90%, (10-y)% and y%) refer. Furthermore, the azeotrope is defined by the indicated amounts to be attained. However, it is not clear from the application how, without unreasonable effort and further inventive input, ternary azeotropes can be found when 90% of one component is present. Only example 4 appears to be covered by the scope of protection claimed. Therefore the criteria neither of PCT Article 5 nor of PCT Article 6 are satisfied.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN
Attn. BERNADICOU, M.A.
12400 Wilshire Boulevard
7th Floor
LOS ANGELES, CA 90025 1026
UNITED STATES OF AMERICA

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year)

26/11/1998

Applicant's or agent's file reference

1825/PDD/CMP

FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/US 98/ 16264

International filing date
(day/month/year)

05/08/1998

Applicant

APPLIED MATERIALS, INC.

1. The applicant is hereby notified that the International Search Report has been established and is transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the International Search Report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. The applicant is hereby notified that no International Search Report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect is transmitted herewith.

3. With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.

no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Further action(s): The applicant is reminded of the following:

Shortly after 18 months from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

Within 19 months from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later).

Within 20 months from the priority date, the applicant must perform the prescribed acts for entry into the national phase before all designated Offices which have not been elected in the demand or in a later election within 19 months from the priority date or could not be elected because they are not bound by Chapter II.

Name and mailing address of the International Searching Authority

European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jacobus Constant

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the letter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 26 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmission of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NOTES TO FORM PCT/ISA/220 (continued)

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 46.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

| | | |
|---|--|---|
| Applicant's or agent's file reference 1825/PDD/CMP | FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below | |
| International application No. PCT/US 98/ 16264 | International filing date (day/month/year) 05/08/1998 | (Earliest) Priority Date (day/month/year) 29/09/1997 |
| Applicant APPLIED MATERIALS, INC. | | |

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 3 sheets.

It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Certain claims were found unsearchable (see Box I).
2. Unity of invention is lacking (see Box II).
3. The international application contains disclosure of a nucleotide and/or amino acid sequence listing and the international search was carried out on the basis of the sequence listing
 - filed with the international application.
 - furnished by the applicant separately from the international application.
 - but not accompanied by a statement to the effect that it did not include matter going beyond the disclosure in the international application as filed.
 - Transcribed by this Authority
4. With regard to the title, the text is approved as submitted by the applicant
 - the text has been established by this Authority to read as follows:
5. With regard to the abstract,
 - the text is approved as submitted by the applicant
 - the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this International Search Report, submit comments to this Authority.
6. The figure of the drawings to be published with the abstract is:
 - Figure No. 1 as suggested by the applicant.
 - because the applicant failed to suggest a figure.
 - because this figure better characterizes the invention.

DOCKETING
REQUIRED

L

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 98/16264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 513 967 A (SUBMICRON SYSTEMS, INC) 19 November 1992 see page 5, line 39 - page 5, line 52; figures 1-4 --- | 1-3,5, 26-29 |
| X | US 5 158 616 A (KINOSHITA ET AL.) 27 October 1992 see column 6, line 25 - column 6, line 67; figures 1-4 --- | 1-4,20, 21 |
| X | US 4 388 140 A (NAKAZATO ET AL.) 14 June 1983 see column 4, line 7 - column 4, line 32 --- | 17 |
| A | | 32 -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 1998

Date of mailing of the international search report

26/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. 81 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bolder, G

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 98/16264

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 658 (E-1643), 13 December 1994 & JP 06 260460 A (MITSUBISHI MATERIALS SHILICON CORP); 16 September 1994 see abstract ----- | 1,6,7, 17,18 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 98/16264

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| EP 0513967 A | 19-11-1992 | NONE | | |
| US 5158616 A | 27-10-1992 | JP 2125429 A | | 14-05-1990 |
| US 4388140 A | 14-06-1983 | NONE | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)